



# X線回折法による多価カチオンドープ NaI の結晶構造解析

宮崎 怜雄奈, 宮崎 秀俊  
名古屋工業大学

キーワード：キーワード： XRD, アルカリヨウ化物, CaI<sub>2</sub>

## 1. 背景と研究目的

電気自動車 (EV) や定置用電源の実現には、電源となる Li 電池の高性能化が必要である。これら大型用途では、高容量・高出力・安全性の点から、全固体 Li 電池の実用化が望まれる。全固体電池の実現には高 Li<sup>+</sup>伝導性の固体電解質の開発が必要となる。過去に、NaI と LiBH<sub>4</sub> をボールミリングすることで、NaI-LiBH<sub>4</sub> の固溶体が形成されて、Li<sup>+</sup>伝導度が発現することを報告した[1]。しかし多価カチオンドープが NaI 中の Li<sup>+</sup>伝導に与える影響は明らかになっていない。

今回は NaI-LiI 固溶体に着目し、Ca<sup>2+</sup>ドープによる結晶構造の変化を調べることを目的とした。

## 2. 実験内容

試料は、遊星型ボールミリング装置を用いて、NaI と LiI および CaI<sub>2</sub> をボールミリングすることで合成した。まず NaI に CaI<sub>2</sub> をドープした NaI-CaI<sub>2</sub> 固溶体(CaI<sub>2</sub>: 3-10mol%)を作製し、各濃度の試料に LiI をボールミリングによりドープした。LiI の仕込み組成は 10 mol% に固定して作製した。あいちシンクロトロン光センターBL5S2において SR-XRD 測定を室温で行った。また、ヨウ化物試料は大気中の水分と反応し、劣化してしまうため、名工大のアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス中で、トールシールを用いて石英製のキャピラリーに封入し、ビームラインに持ち込んだ。

## 3. 結果および考察

Fig. 1 に本実験で得られた 9NaI CaI<sub>2</sub> および 9(9NaI CaI<sub>2</sub>)LiI の SR-XRD パターンとリートベルト解析結果を示す。いずれの試料でも Ca<sup>2+</sup>組成と同じ量のカチオン空孔が導入されると仮定した。また Li<sup>+</sup>は X 線散乱因子が小さいため、仕込み組成である 10 mol% に固定して解析を行った。Li をドープしていない試料では Ca<sup>2+</sup>の占有率は 9.56% となり、ほぼ仕込み組成と同じ組成であった。Li<sup>+</sup>をドープした試料では、Ca<sup>2+</sup>濃度が若干減少していたが、これは LiI をドープする際に 9NaI-CaI<sub>2</sub> に対してモル比 9:1 でドープしたためであり、ほぼ仕込み組成の試料が合成できたと考えられる。

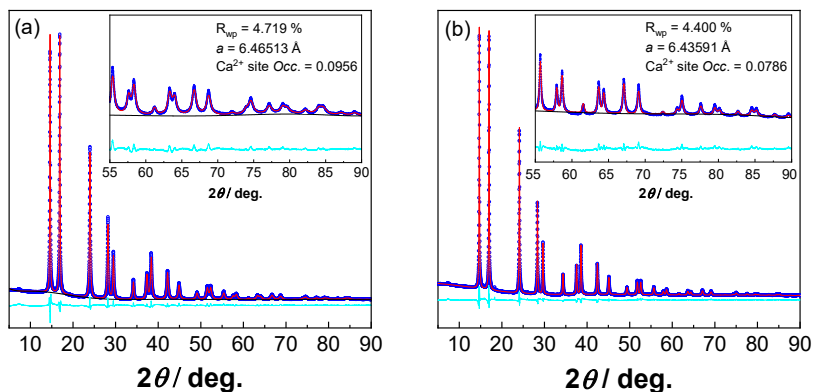


Fig. 1 ミリングした LiI およびミリング未処理の LiI における I-L<sub>III</sub> 吸収端の XAFS 測定の結果

## 4. 参考文献

1. R. Miyazaki *et al.*, *J. Solid. State. Electrochemisty*, **20** (2016) 2759.